



REGISTRO DE LA
PROPIEDAD INDUSTRIAL

ESPAÑA

⑪ N.º de publicación: ES 2 026 422

⑫ Número de solicitud: 9003191

⑤① Int. Cl.⁵: C03C 3/16

C03C 4/20

C03B 5/06

⑫

PATENTE DE INVENCION

A6

⑫② Fecha de presentación: **13.12.90**

⑫⑤ Fecha de anuncio de la concesión: **16.04.92**

⑫⑤ Fecha de publicación del folleto de patente:
16.04.92

⑦③ Titular/es:
**Consejo Superior Investigaciones Cientificas
Serrano, 117
28006 Madrid, ES**

⑦② Inventor/es: **Pascual, Luis y
Durán, Alicia**

⑦④ Agente: **No consta**

⑤④ Título: **Procedimiento de preparación de vidrios de fosfatos nitrurado para resistencia química de soldadura de metales.**

⑤⑦ Resumen:
Procedimiento de preparación de vidrios de fosfatos nitrurado para resistencia química de soldadura de metales.
El procedimiento describe un proceso de nitruración de vidrios de fosfatos por tratamiento térmico de los mismos en atmósfera de amoníaco anhidro. Este proceso permite aumentar de forma significativa la resistencia hidrolítica de estos materiales, sin afectar de forma importante a sus propiedades térmicas, como coeficiente de dilatación y temperatura de reblandecimiento. Las características de los vidrios obtenidos los convierte en buenos candidatos para soldaduras vidrio-metal, cerámica-metal y metal-metal para aleaciones diversas.

DESCRIPCION

Esta patente presenta un proceso de preparación de vidrios de fosfato nitrurados, de diversas composiciones, y que permite aumentar de forma significativa la resistencia hidrolítica de estos materiales, manteniendo el resto de sus propiedades. Las características de los vidrios obtenidos los convierte en buenos candidatos para soldaduras vidrio-metal, cerámica-metal y metal-metal para aleaciones diversas.

Algunas propiedades de los vidrios de fosfato, como su elevado coeficiente de dilatación, baja temperatura de reblandecimiento y propiedades ópticas, los sitúa como materiales de gran interés tecnológico, utilizables como soldaduras herméticas de baja temperatura vidrio-metal, cerámica-metal o metal-metal, elementos ópticos o vidrios para láseres. Sin embargo, las aplicaciones prácticas de estos vidrios se encuentran limitadas por su baja resistencia hidrolítica.

La adición de óxidos como el Al_2O_3 , SiO_2 o B_2O_3 mejora la durabilidad de estos vidrios, pero modifica notablemente algunas de las propiedades más interesantes desde el punto de vista de sus aplicaciones, como son el coeficiente de dilatación térmica y la temperatura de reblandecimiento.

La incorporación de nitrógeno a los vidrios de fosfato disminuye notablemente su atacabilidad y mejora sus propiedades mecánicas sin modificar excesivamente su coeficiente de dilatación y su temperatura de reblandecimiento^{1,2,3,4}.

La incorporación de nitrógeno a los vidrios de fosfato por disolución de nitruros es un proceso patentado en USA⁵, pero el mismo supone serias limitaciones en cuanto a la composición del vidrio y disponibilidad de nitruros estables y, en general, conduce a elevadas pérdidas de nitrógeno durante el proceso de fusión.

Por otra parte, la complejidad creciente de los sistemas donde se incorporan las soldaduras, hace necesario disponer de vidrios con cada vez menores temperaturas de sellado.

En consecuencia, son objetivos de esta patente:

1) La nitruración de vidrios de fosfato para elevar su durabilidad química, sin modificar notablemente su temperatura de reblandecimiento y coeficiente de dilatación térmica.

2) Reivindicar un método de nitruración de vidrios de fosfato que permite introducir hasta un 20% molar de N_2 en la red vítrea.

Estos objetivos se han alcanzado mediante la incorporación de hasta un 20% de nitrógeno en vidrios de fosfato de diferentes composiciones por tratamiento en atmósfera de amoníaco anhidro. Los vidrios resultantes presentan una mejora sustancial de sus propiedades, fundamentalmente las químicas y mecánicas.

Preparación de los vidrios

Esta patente es aplicable genéricamente a todos los sistemas de vidrios de fosfato. Teniendo en cuenta el tipo de aplicaciones posible, se han estudiado algunos sistemas típicos que incluyen 5-40% molar de Li_2O , Na_2O y/o K_2O ; 5-40% molar de MgO , CaO , BaO , PbO y/o ZnO ; 0-15% molar de Al_2O_3 y 40-70% molar de P_2O_5 ; en algunos casos los vidrios también pueden contener del 0.1-10% molar de TiO_2 , B_2O_3 , SiO_2 o ZrO_2 .

Los vidrios se preparan partiendo de una mezcla de las materias primas, calcinada a 450°C durante 24 horas y se funden en horno de gas entre 1000 y 1300°C en crisoles de porcelana.

Tratamientos en atmósfera de amoníaco

Una vez finalizado el tratamiento térmico, el vidrio se pesa y se calcula el porcentaje de nitrógeno incorporado a partir de la pérdida de peso mediante la ecuación [1], deducida a partir de la hipótesis de que durante el proceso de nitruración se produce la sustitución de tres átomos de oxígeno por dos de nitrógeno en la red de fosfato.

$$\% \text{ en peso de } \text{N}_2 = \frac{1.4x\Delta m(\%)}{100-\Delta m(\%)} \quad [1]$$

Esta cantidad se compara con el porcentaje real de N_2 , medido con un analizador de nitrógeno.

Cinética de nitruración

Los vidrios obtenidos tras el tratamiento en atmósfera de amoníaco son incoloros y transparentes. Los vidrios tratados a $T \geq 800^\circ\text{C}$ presentan numerosas burbujas provocadas previsiblemente por la reducción del fósforo a fosfinas.

El contenido de nitrógeno incorporado, a temperatura constante, aumenta con la duración del tratamiento térmico tendiendo asintóticamente hacia un máximo, que depende de la composición. Se ha comprobado que a temperatura de 700°C y en las condiciones utilizadas, tiempos de tratamiento superiores a 24 horas no conducen a un aumento sustancial en el contenido de nitrógeno de estos vidrios, y en cambio dan lugar a la formación de burbujas por reducción del fósforo a fosfinas.

El análisis de los resultados obtenidos muestra un buen acuerdo con los datos de compatibilidad termodinámica y estructural, según los cuales el contenido máximo de nitrógeno incorporado disminuye al aumentar el radio del ión alcalino en el sentido $\text{Li} > \text{Na} > \text{K}$.

Por otro lado, en el intervalo de temperaturas estudiado, $600\text{--}850^\circ\text{C}$, el contenido de nitrógeno aumenta linealmente con la temperatura del tratamiento térmico. El tratamiento de los vidrios a temperaturas superiores a 750°C origina la formación de burbujas en la gran mayoría de los sistemas estudiados.

Los contenidos máximos de N_2 incorporado en la red de fosfato varían con la composición, situándose entre el 5 y el 18% molar.

Propiedades

Se ha determinado el efecto de la incorporación de nitrógeno sobre diferentes propiedades de los vidrios obtenidos, en especial la densidad, resistencia hidrolítica, coeficiente de dilatación, temperaturas de transición y de reblandecimiento y microdureza.

La densidad de los vidrios nitrurados aumenta linealmente con el contenido de nitrógeno, como podría esperarse de la densificación de la estructura debido a la incorporación de nitrógeno a la red.

La resistencia hidrolítica se ha medido en agua destilada a 70 , 80 y 98°C , utilizando muestras de forma prismática, pulidas con papel de carburo de silicio de 600 grit. Después de medir el área, se pesan las muestras ($\pm 10^{-4}$ g) y se introducen en un recipiente de plástico con agua desionizada, manteniéndose a temperatura constante durante distintos tiempos. La velocidad de disolución en agua ($\text{g}/\text{cm}^2\text{s}$) se calcula a partir de la pérdida de peso de la muestra, su área y el tiempo del ensayo. La selectividad del ataque se determina por análisis químico de los elementos extraídos presentes en la solución.

Los resultados de estos ensayos indican que la velocidad de disolución disminuye linealmente con el aumento del contenido de nitrógeno incorporado. Esta disminución, en concordancia con los datos publicados, es de un orden de magnitud para contenidos de nitrógeno del 5%. Para contenidos del orden del 10% molar de N_2 la mejora en la resistencia hidrolítica supera los dos órdenes de magnitud, resultando comparable o mayor que la de un vidrio sodocálcico de ventana.

El coeficiente de dilatación térmica, α , la temperatura de transformación, T_g y la temperatura de reblandecimiento, T_R , se obtuvieron a partir del dilatograma de muestras recocidas, obtenido a una velocidad de calentamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

La temperatura de transformación, T_g , y de reblandecimiento, T_R , aumentan al aumentar el contenido de nitrógeno, mientras que el coeficiente de dilatación térmica disminuye. Este comportamiento es una comprobación más de que el nitrógeno se incorpora a la red sustituyendo a los iones oxígeno, provocando una mayor densificación y rigidez de la misma.

Los coeficientes de dilatación se encuentran dentro del intervalo de coeficiente de dilatación de algunos metales y aleaciones de gran interés tecnológico: cobre ($\alpha = 17 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$), aceros especiales ($\alpha = 17\text{--}19 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$), K-monel ($\alpha = 17 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) aleaciones Ni-Cr-Mo ($\alpha = 13 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$), etc.

La microdureza Vickers se midió sobre muestras plano paralelas, con una de las caras pulida a espejo, utilizando un peso de 100 g aplicado durante 30 segundos. Los valores de la microdureza, VHN, se calcularon mediante la ecuación:

$$VHN = 1854,4 \frac{P}{d^2} \quad [1]$$

donde P es la carga aplicada y d la diagonal de la huella.

5 A partir de estos valores se calculó el factor crítico de intensidad de tensiones K_{IC} , según:

$$K_{IC} = 0.016 \left[\frac{E}{VHN} \right]^{1/2} \frac{P}{C^{3/2}} \quad [2]$$

10 Tanto la microdureza Vickers como el factor crítico de intensidad de tensiones aumentan linealmente con el contenido de nitrógeno incorporado a la red.

El proceso reivindicado en esta patente mejora considerablemente los resultados obtenidos en otros trabajos, tanto en cuanto al porcentaje de nitrógeno incorporado en los vidrios como a las propiedades de los materiales resultantes. Por otro lado, el proceso es más sencillo, efectivo y económico que los
15 anteriormente descritos en la bibliografía.

Los vidrios obtenidos mediante esta patente pueden utilizarse para todos los propósitos convencionales en los cuales se emplean vidrios de fosfato. En especial, pueden usarse como vidrio para soldaduras herméticas vidrio-metal, para soldaduras en circuitos integrados cerámica-metal, para soldadura de aleaciones especiales metal-metal y para soldadura de bajo punto de fusión. Otras aplicaciones posibles son
20 su uso como vidrios ópticos en distintos dispositivos ópticos o como matrices para láseres.

El ejemplo 1) es un vidrio de composición (%molar) 25 Li_2O -20 BaO -3 Al_2O_3 -52 P_2O_5 , y el ejemplo 2) un vidrio de composición (%molar) 25 Li_2O -20 PbO -55 P_3O_4 .

25 Los vidrios se prepararon a partir de mezclas de H_3PO_4 , AlPO_4 , BaCO_3 , Li_2CO_3 , Pb_3O_5 . Después de calcinar cada mezcla vitrificable hasta 450°C durante 24 horas, se fundieron en horno de gas a 1000 - 1100°C en crisoles de porcelana.

30 Aproximadamente $10 (\pm 10^{-4})\text{g}$ de cada uno de los vidrios se pesaron y se colocaron en crisoles de grafito dentro de un horno de atmósfera controlada. Después de calentar hasta 900°C en atmósfera de N_2 , se bajó la temperatura hasta la elegida para cada tratamiento térmico, cambiando la atmósfera de N_2 por la de NH_3 y manteniéndola durante distintos tiempos.

35 En las figuras 1 a 4 se ilustra el comportamiento de las propiedades más importantes en función del contenido de nitrógeno incorporado, para ambos vidrios. Los datos más importantes se recogen en las Tablas I y II.

Los resultados del ataque hidrolítico a 70 y 80°C de los vidrios de composición 25 Li_2O .20 Ba O .3 Al_2O_3 .52 P_2O_5 nitrurados mostraron pérdidas de peso apenas medibles por lo que se realizó el ataque a 98°C , figura 1. Para estos vidrios se han realizado dos ensayos independientes en las mismas condiciones, obteniéndose el mismo resultado en ambos. Como se puede comprobar, la atacabilidad en estos vidrios disminuye en dos órdenes de magnitud como consecuencia de la incorporación de nitrógeno.

45 Los resultados de los análisis de las disoluciones de ataque ponen de manifiesto la variación con la concentración de nitrógeno de la cantidad de cada componente extraída. Como se sabe, en los vidrios de fosfato no existe una extracción selectiva y el ataque hidrolítico conduce a la disolución de la red vítrea por hidrólisis de las cadenas de fosfato. Hay que destacar la notable disminución del P_2O_5 extraído al aumentar el contenido de nitrógeno.

50 El coeficiente de dilatación, sin embargo, no cambia drásticamente con el contenido de nitrógeno, tal como se muestra en la figura 2. Un comportamiento similar se observa en las temperaturas de transformación y reblandecimiento dilatométrico, figura 3. El intervalo en que se mantienen estas propiedades térmicas convierte a estas composiciones en materiales adecuados para soldadura.

55 La figura 4 muestra la importante mejora lograda en las propiedades mecánicas de estos materiales al incorporarse nitrógeno.

TABLA I

Efecto del contenido de nitrógeno sobre algunas propiedades
del vidrio 25 Li₂.20BaO.3Al₂O₃.52P₂O₅

	Contenido de nitrógeno (% molar)			
	0	2	3	5
Veloc.disolución 98°C (g/cm ² .min) x 10 ⁶	19	1,8	1	0,3
$\alpha_{25-300} \times 10^{-6}$	14,5	14,4	13,8	13,7
T _g (°C)	356	383	390	404
T _R (°C)	386	413	423	444
VHN (kg/mm ²)	333	370	392	452
K _{IC} (MPa.m ^{1/2})	0,41	0,47	0,6	0,75

TABLA II

Efecto del contenido de nitrógeno sobre algunas propiedades
del vidrio 25Li₂.20PbO.55P₂O₅

	Contenido de nitrógeno (% molar)			
	0	1	4	6,5
Veloc.disolución 98°C (g/cm ² .min) x 10 ⁶	15	5	0,9	0,47
$\alpha_{25-300} \times 10^{-6}$	15	14,4	13,9	15,2
T _g (°C)	260	300	320	333
T _R (°C)	292	323	345	360
VHN (kg/mm ²)	322	328	353	439
K _{IC} (MPa.m ^{1/2})	0,5	0,58	0,9	1,16

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de vidrios de fosfatos nitrurados para resistencia química de soldadura de metales **caracterizado** porque se realiza sobre el vidrio base molido, en crisoles de grafito, en un
5 horno de atmósfera controlada. Este se calienta hasta 900-1000°C, según la composición, y se mantiene a esta temperatura, en atmósfera de nitrógeno, durante 30 minutos; se deja enfriar el horno hasta la temperatura de tratamiento elegida (entre 600 y 850°C) y se sustituye la atmósfera de N₂ por la de NH₃ anhidro, continuando el tratamiento durante diferentes tiempos (entre 1 y 48 horas). El enfriamiento hasta temperatura ambiente se realiza igualmente en atmósfera de NH₃.

10 2. Un procedimiento según reivindicación 1 **caracterizado** porque es aplicable a todos los sistemas de vidrios de fosfato.

15 3. Un procedimiento según reivindicación 1 **caracterizado** porque el vidrio base molido incluye 5-40 %molar de Li₂O, Na₂O y/o K₂O; 5-40 %molar de MgO, CaO, BaO, PbO y/o ZnO; 0-15 %molar de Al₂O₃ y 40-70 %molar de P₂O₅.

20 4. Un procedimiento según reivindicación 1 y 3 **caracterizado** porque el vidrio molido contiene del 0.1-10 %molar de TiO₂, B₂O₃, SiO₂ o ZrO₂.

25 5. Un procedimiento según reivindicaciones anteriores **caracterizado** porque los coeficientes de dilatación y temperaturas de reblandecimiento de los vidrios nitrurados permiten su utilización como soldadura de metales y distintas aleaciones de gran interés tecnológico: cobre, aceros especiales, K-monel, aleaciones Ni-Cr-Mo, y para soldadura metal-cerámica en circuitos integrados.

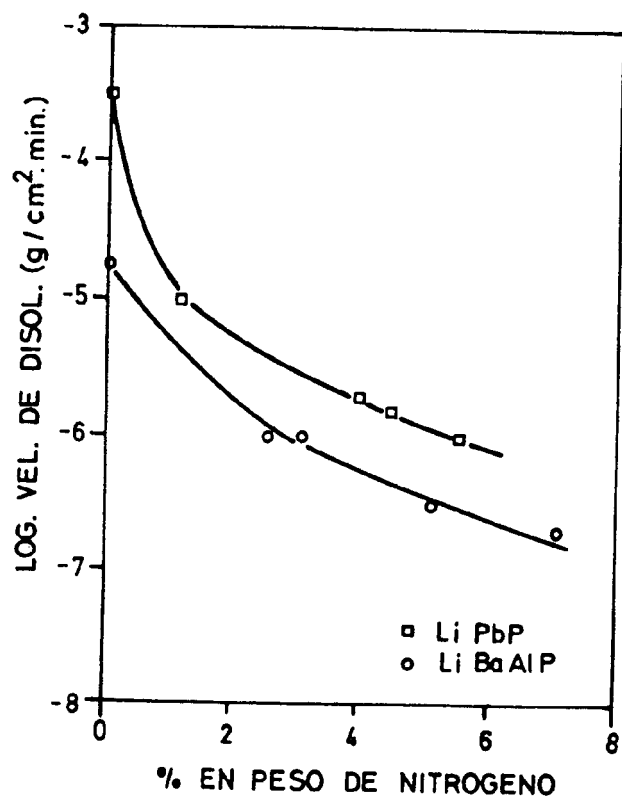


Figura 1

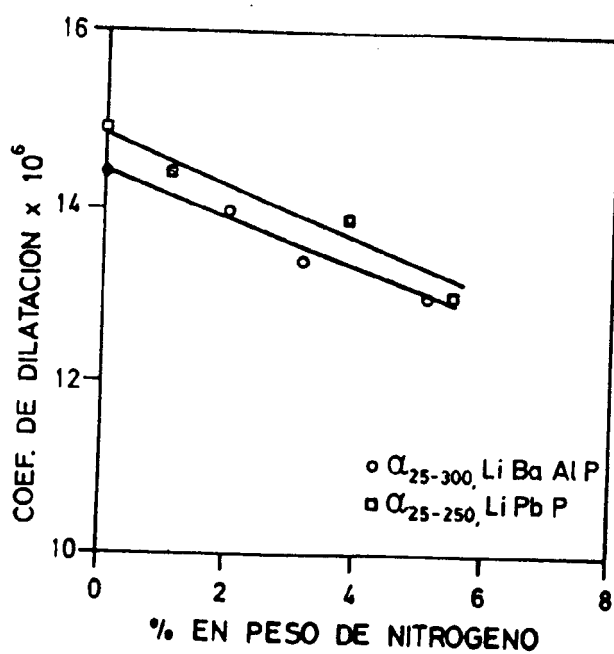


Figura 2

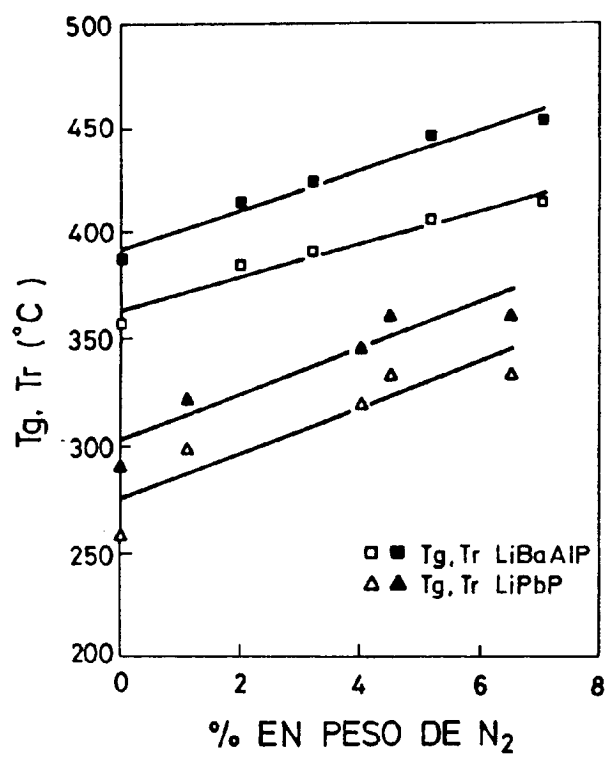


Figura 3

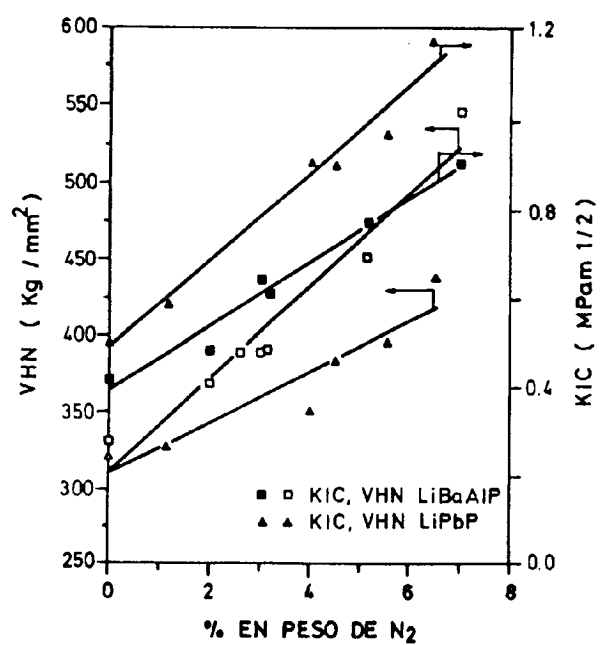


Figura 4